

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9065

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/16	Z	8924-4G	
	35/00	J	8924-4G	
	35/49	Z	7310-4G	
H 0 1 B	3/12	3 2 6	9059-5G	
H 0 1 G	4/12	3 5 8	7135-5E	

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-185266

(22)出願日 平成3年(1991)6月28日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 吉 本 義 弘

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72)発明者 山 田 昌 幸

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72)発明者 米 田 康 信

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74)代理人 弁理士 岡田 全啓

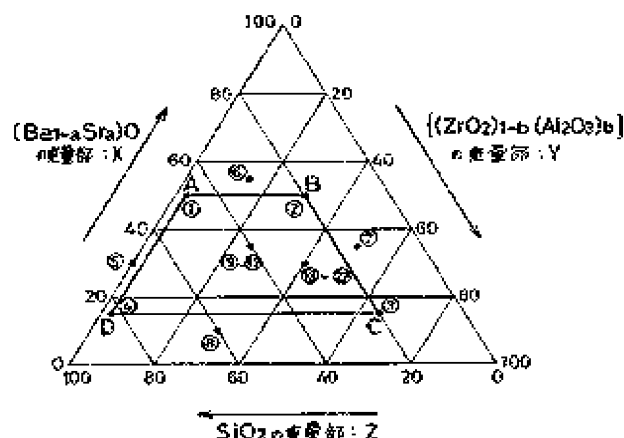
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 温度補償用誘電体磁器組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 中性または還元性の雰囲気において、還元することなく1050℃以下の低温で焼結し、静電容量の温度係数の絶対値が100ppm/℃以下、Q値が2500以上、20℃における比抵抗が $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の温度補償用誘電体磁器組成物を得る。

【構成】 酸化バリウムと酸化ストロンチウムの含有量の合計を $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{O}$ （ただし、 $0 < x \leq 0.9$ ）に換算してX重量部、酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムの含有量の合計を $\{(\text{ZrO}_2)_{1-b}(\text{Al}_2\text{O}_3)_b\}$ （ただし、 $0 \leq b \leq 0.5$ ）に換算してY重量部、酸化珪素の含有量を SiO_2 に換算してZ重量部としたとき（ただし、 $X + Y + Z = 100$ ）、3成分組成図において、多角形A、B、C、Dで囲まれた範囲にある主成分に対して、副成分として TiO_2 をV重量部（ただし、 $0 \leq V \leq 10$ ）、 B_2O_3 をW重量部（ただし、 $0 < W \leq 5$ ）添加した、温度補償用誘電体磁器組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化珪素、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを含み、

前記酸化バリウムおよび前記酸化ストロンチウムの含有量を $(Ba_{1-a}, Sr_a)O$ （ただし、 $0 < a \leq 0.9$ ）に換算してX重畳部とし、前記酸化ジルコニウムおよび前記酸化アルミニウムの含有量を $\{(ZrO_2)_b, (Al_2O_3)_c\}$ （ただし、 $0 \leq b \leq 0.5$ ）に換算してY重畳部とし、前記酸化珪素の含有量を SiO_2 に換算してZ重畳部としたとき（ただし、 $X+Y+Z=100$ ）、3成分組成図において、(X, Y, Z)が、

$\{(ZrO_2)_b, (Al_2O_3)_c\}$ （ただし、 $0 \leq b \leq 0.5$ ）に換算してY重畳部とし、前記酸化珪素の含有量を SiO_2 に換算してZ重畳部としたとき（ただし、 $X+Y+Z=100$ ）、3成分組成図において、(X, Y, Z)が、

が、

A(50, 2.5, 47.5)

B(50, 30, 20)

C(15, 65, 20)

D(15, 2.5, 82.5)

の各組成点を頂点とする多角形A, B, C, Dで囲まれた範囲にある主成分に対して、副成分として TiO_2 をV重畳部（ただし、 $0 \leq V \leq 10$ ）、 B_2O_3 をW重畳部（ただし、 $0 < W \leq 5$ ）添加した、温度補償用誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は温度補償用誘電体磁器組成物に関し、特にたとえば、積層コンデンサの誘電体磁器の材料として用いられる温度補償用誘電体磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の温度補償用誘電体磁器組成物としては、 $MgTiO_3$ 、 $-CaTiO_3$ 系の組成物があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 $MgTiO_3$ 、 $-CaTiO_3$ 系の組成物を用いた磁器では、その焼成温度が $1300^\circ C$ 以上と高く、さらに中性または還元性の低酸素分圧下で焼成すると還元され、半導体化するという性質を有していた。そのため、このような組成物を積層コンデンサなどの材料として使用した場合、内部電極の材料として、誘電体磁器材料の焼結する温度で熔融せず、かつ誘電体磁器材料を半導体化しない高い酸素分圧下でも酸化されない、たとえばPtやPdなどの貴金属を使用しなければならなかった。そのため、製造される積層コンデンサの低価格化の大きな妨げとなっていた。

【0004】そこで、上述の問題を解決するために、たとえばNiやCuなどの安価な卑金属を内部電極の材料として使用することが望まれていた。しかしながら、このような卑金属を内部電極用材料として使用し、従来の酸化性雰囲気の下で焼成すると、電極材料が酸化し

たり熔融したりしてしまう。そのため、このような卑金属を内部電極用材料として使用するために、酸素分圧の低い中性または還元性の雰囲気中において低温で焼成しても半導体化せず、コンデンサ用の誘電体材料として十分な比抵抗と優れた誘電特性とを有する誘電体材料が必要とされていた。

【0005】この種の問題を解決するための誘電体磁器組成物が、特開平1-102806号公報などに開示されている。この誘電体磁器組成物は酸素分圧の低い中性および還元性雰囲気中において焼成が可能であるので、これを使用してNi, Cuなどの卑金属を内部電極とする温度補償用積層コンデンサを作製することができる。しかし、特開平1-102806号公報に開示されている誘電体磁器組成物では、焼成温度や誘電率の温度係数に関しては上述の問題点を解決できるが、Q値は $1MHz$ で2000以下と小さい。

【0006】それゆえに、この発明の主たる目的は、酸素分圧の低い中性または還元性の雰囲気中において、 $1050^\circ C$ 以下の低温で焼結し、かつ還元されることがなく、静電容量の温度係数の絶対値が $100 ppm/^\circ C$ 以下、Q値が2500以上、 $20^\circ C$ における比抵抗が $1 \times 10^{11} \Omega cm$ 以上であり、Cuなどの安価な金属を内部電極用材料として使用できる、温度補償用誘電体磁器組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明は、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化珪素、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを含み、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムの含有量を $(Ba_{1-a}, Sr_a)O$ （ただし、 $0 < a \leq 0.9$ ）に換算してX重畳部とし、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムの含有量を $\{(ZrO_2)_b, (Al_2O_3)_c\}$ （ただし、 $0 \leq b \leq 0.5$ ）に換算してY重畳部とし、酸化珪素の含有量を SiO_2 に換算してZ重畳部としたとき（ただし、 $X+Y+Z=100$ ）、3成分組成図において、(X, Y, Z)が、A(50, 2.5, 47.5), B(50, 30, 20), C(15, 65, 20), D(15, 2.5, 82.5)の各組成点を頂点とする多角形A, B, C, Dで囲まれた範囲にある主成分に対して、副成分として TiO_2 をV重畳部（ただし、 $0 \leq V \leq 10$ ）、 B_2O_3 をW重畳部（ただし、 $0 < W \leq 5$ ）添加した、温度補償用誘電体磁器組成物である。

【0008】

【発明の効果】この発明によれば、還元性雰囲気中において、 $1050^\circ C$ 以下の低温で焼結し、静電容量の温度係数の絶対値が $100 ppm/^\circ C$ 以下で、Q値が2500以上であり、 $20^\circ C$ における比抵抗が $1 \times 10^{11} \Omega cm$ 以上の特性を有する温度補償用誘電体磁器組成物を得ることができる。したがって、この温度補償用誘電体磁器組成物を積層コンデンサ用材料として用いれば、Cu

などの卑金属を内部電極用材料として使用することが可能となる。そのため、積層コンデンサの大容量化にともなう電極のコストの増大を解消することができ、低価格の積層コンデンサを提供することができる。また、Q値が高いために、マイクロ波領域で使用されるLCフィルタ、RFモジュールなどの材料として使用することができる。

【0009】この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、図面を参照して行う以下の実施例の詳細な説明から一層明らかとなる。

【0010】

19 【表1】

*

*印はこの発明の範囲外

試料 番号	主 成 分 組 成							副 成 分	
	(Ba _{1-x} Sr _x)O			{(ZrO ₂) _{1-y} (Al ₂ O ₃) _y }			SiO ₂	TiO ₂	B ₂ O ₃
	1-a	a	X (重量部)	1-b	b	Y (重量部)	Z (重量部)	V (重量部)	W (重量部)
1	0.5	0.5	50	0.7	0.3	2.5	47.5	2.0	1.0
2	0.5	0.5	50	0.7	0.3	30	20	2.0	1.0
3	0.5	0.5	15	0.7	0.3	65	20	2.0	1.0
4	0.5	0.5	15	0.7	0.3	2.5	82.5	2.0	1.0
*5	0.5	0.5	30	0.7	0.3	0	70	2.0	1.0
*6	0.5	0.5	55	0.7	0.3	15	30	2.0	1.0
*7	0.5	0.5	35	0.7	0.3	50	15	2.0	1.0
*8	0.5	0.5	10	0.7	0.3	30	60	2.0	1.0
9	0.5	0.5	35	0.7	0.3	25	40	2.0	1.0
10	0.9	0.1	35	0.7	0.3	25	40	2.0	1.0
11	0.1	0.9	35	0.7	0.3	25	40	2.0	1.0
*12	0.0	1.0	35	0.7	0.3	25	40	2.0	1.0
13	0.5	0.5	30	0.8	0.2	40	30	2.0	1.0
14	0.5	0.5	30	0.7	0.3	40	30	2.0	1.0
15	0.5	0.5	30	0.5	0.5	40	30	2.0	1.0
*16	0.5	0.5	30	0.3	0.7	40	30	2.0	1.0
17	0.5	0.5	30	0.7	0.3	40	30	5.0	1.0
18	0.5	0.5	30	0.7	0.3	40	30	15.0	1.0
*19	0.5	0.5	30	0.7	0.3	40	30	20.0	1.0
*20	0.5	0.5	30	0.7	0.3	40	30	2.0	0.0
21	0.5	0.5	30	0.7	0.3	40	30	2.0	3.0
*22	0.5	0.5	30	0.7	0.3	40	30	2.0	7.0

【0012】得られた秤量物をボールミルで16時間湿式混合したのち、蒸発乾燥して混合粉末を得た。この混合粉末を850℃で2時間仮焼し、これに結合剤として酢酸ビニルを8重量部加え、再びボールミルで16時間湿式混合、粉碎して粉砕物を得た。この粉砕物を蒸発乾燥して整粒し、顆粒状の粉末を得た。このようにして得られた粉末を、乾式プレス機で2 t/cm²の圧力で加圧し、直径20 mm、厚さ1.0 mmの円板状に成形して成形物を得た。次に、この成形物をN₂-H₂ガス雰囲気中で表2に示した温度条件で2時間焼成を行って焼成物を得た。得られた焼成物の両面にIn-Ga合金を塗布して電極を形成し、試料としてのコンデンサを作製した。

【0013】得られた試料について、誘電率ε、Q値、静電容量の温度係数α(ppm/℃)、20℃における比抵抗ρ₂₀(Ωcm)を測定した。なお、Q値については、1MHz、1V rms、20℃の条件で測定した。

*【実施例】まず、主成分の出発原料となるBaCO₃、SrCO₃、ZrO₂、Al₂O₃、SiO₂と、副成分となるTiO₂、B₂O₃を準備した。これらの原料を表1に示す組成になるように秤量して、秤量物を得た。さらに、表1に示す組成を3成分組成図上に表して、図1に示した。図1において、組成点A、B、C、Dで囲まれた部分は、この発明の範囲内であることを示す。

【0011】

【表1】

*

*印はこの発明の範囲外

また、静電容量の温度係数α(ppm/℃)は、20℃における静電容量C₂₀および85℃における静電容量C₈₅から次式によって求めた。

【0014】

【数1】

$$\alpha = \frac{C_{85} - C_{20}}{C_{20}} \times \frac{1}{85 - 20} \times 10^6$$

【0015】さらに、20℃における比抵抗ρ₂₀(Ωcm)は、20℃において500Vの直流電圧を印加したときに流れる電流値から求めた。そして、これらの結果を表2に示した。なお、表1および表2において、*印を付したものはこの発明の範囲外のものであり、それ以外はこの発明の範囲内のものである。

【0016】

【表2】

*印はこの発明の範囲外

試料番号	焼成温度 (°C)	誘電率 ϵ	Q値	静電容量の温度係数 α (ppm/°C)	比抵抗 ρ_{re} (Ωcm)
1	920	10	3600	+ 20	1.4×10^{13}
2	930	11	4000	- 10	2.7×10^{13}
3	930	11	4300	+ 30	4.3×10^{13}
4	980	10	3800	+ 80	1.1×10^{12}
*5	960	7	1000	+ 50	5.7×10^{12}
*6	950	11	1850	+ 10	1.9×10^{13}
*7	1050で焼結せず。				
*8	1010	7	400	+ 80	3.2×10^{12}
9	900	11	8700	- 20	3.5×10^{13}
10	930	12	4500	- 10	2.0×10^{13}
11	980	12	9300	+ 40	5.2×10^{13}
*12	1050で焼結せず。				
13	940	10	9500	+ 10	2.7×10^{13}
14	930	10	11000	0	6.6×10^{13}
15	980	10	7800	- 10	4.5×10^{13}
*16	1050で焼結せず。				
17	920	11	12000	- 10	4.4×10^{13}
18	980	15	3100	- 80	1.5×10^{13}
*19	1030	18	200	- 140	1.0×10^{13}
*20	960	11	1900	+ 30	7.8×10^{13}
21	900	9	5600	+ 80	3.2×10^{12}
*22	870	7	200	+ 120	2.0×10^{11}

【0017】次に、この発明の温度補償用誘電体磁器組成物の主成分の数値を限定した理由について説明する。試料番号6のように、3成分組成図において、組成点AおよびBを結ぶ線分の外側の組成領域では、Q値が2500以下となるので好ましくない。試料番号5のように、3成分組成図において、組成点AおよびDを結ぶ線分の外側の組成領域では、Q値が2500以下となり、かつ比抵抗が 1×10^{12} を下回り、しかも焼結磁器素体の表面上にガラス質が浮くので好ましくない。試料番号7のように、3成分組成図において、組成点BおよびCを結ぶ線分の外側の組成領域では、1050°Cの温度で焼成しても緻密な焼結体を得られないので好ましくない。試料番号8のように、3成分組成図において、組成点CおよびDを結ぶ線分の外側の組成領域では、Q値が2500以下となり、かつ比抵抗が 1×10^{12} を下回り、しかも焼結磁器素体の表面上にガラス質が浮くので好ましくない。

【0018】試料番号12のように、 $(\text{Ba}_{1-a}\text{Sr}_a)_2\text{O}$ のaが0.9より大きい場合、1050°Cの温度で焼成しても緻密な焼結体を得られないので好ましくない。試料番号16のように、 $\{(\text{ZrO}_2)_x\}_n$ 、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_b$ のbが0.5より大きい場合、1050°Cで焼成しても緻密な焼結体を得られないので好ましくない。試料番号19のように、 TiO_2 が10重量部より大きい場合、Q値が2500以下となり、かつ静電容

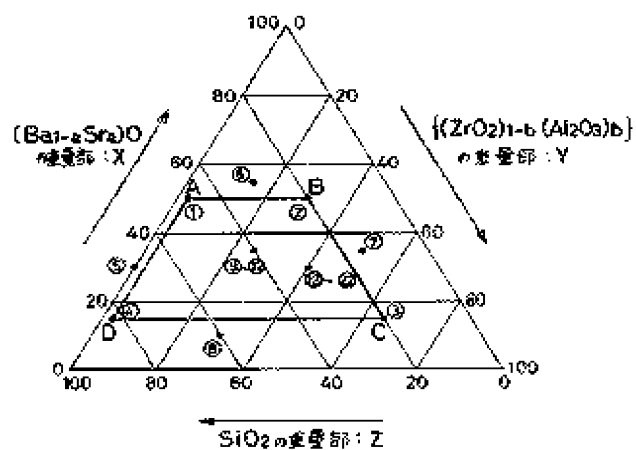
量の温度係数が $-100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ より大きくなるので好ましくない。試料番号20のように、 B_2O_3 が0重量部の場合、Q値が2500以下となるため好ましくない。試料番号22のように、 B_2O_3 が5重量部より大きい場合、Q値が2500以下となり、かつ比抵抗が 1×10^{12} を下回り、しかも静電容量の温度係数が $-100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ より大きくなるので好ましくない。

【0019】それに対して、この発明によれば、還元性雰囲気中において1050°C以下の低温で焼結し、静電容量の温度係数の絶対値が $100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下で、Q値が2500以上であり、20°Cにおける比抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$ 以上の特性を有する温度補償用誘電体磁器組成物を得ることができる。したがって、この温度補償用誘電体磁器組成物を積層コンデンサ用材料として用いれば、Cuなどの卑金属を内部電極用材料として使用することが可能となる。そのため、積層コンデンサの大容量化にともなう電極のコストの増大を解消することができ、低価格の積層コンデンサを提供することができる。また、Q値が高いために、マイクロ波領域で使用されるLCフィルタやRFモジュールなどの材料として使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の温度補償用誘電体磁器組成物の成分の配合比の範囲を表す3成分組成図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 坂 部 行 雄
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内